

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08227709  
PUBLICATION DATE : 03-09-96

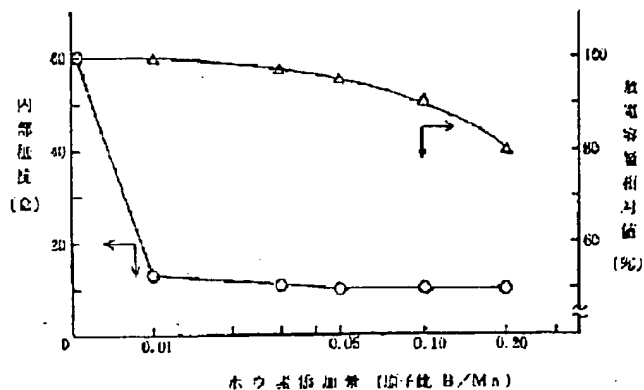
APPLICATION DATE : 21-02-95  
APPLICATION NUMBER : 07032334

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NISHIGUCHI NOBUHIRO;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/50 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTIC  
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To improve continuous charge performance and discharge performance of a nonaqueous electrolytic secondary battery.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolytic secondary battery has a negative electrode using lithium as an active material, a positive electrode using a manganese oxide containing lithium and boron as an active material, and a nonaqueous electrolyte comprising a solvent and a solute. The pore volume of the manganese oxide is specified to be not less than 0.040cc/g.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-227709

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02	C
	4/50			4/50	
	10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-32334

(22) 出願日 平成7年(1995)2月21日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 原 満紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 辻奥 啓一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 実

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岡田 敬

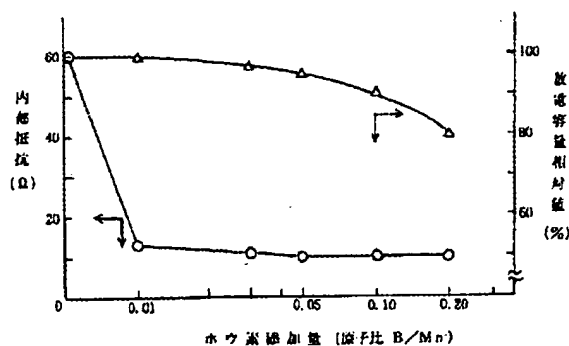
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液二次電池における連続充電特性及び放電特性の向上をはかる。

【構成】 本発明は、リチウムを活性物質とする負極と、リチウム及びホウ素を含有するマンガン酸化物を活性物質とする正極と、溶質と溶媒とからなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記マンガン酸化物の空孔体積が0.040 cc/g以上であることを特徴とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを活性物質とする負極と、リチウム及びホウ素を含有するマンガン酸化物を活性物質とする正極と、溶質と溶媒とからなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記マンガン酸化物の空孔体積が0.040cc/g以上であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記正極におけるマンガンとホウ素の原子比B/Mnが0.01以上0.20以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム及びホウ素を含有したマンガン酸化物を正極活性物質とする非水電解液二次電池における正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、正極活性物質として二酸化マンガンを使用した非水電解液二次電池が研究され、注目されている。

【0003】 しかしながら、二酸化マンガンを正極活性物質として使用した場合、通常の充電電圧を越える高電圧を長時間印加し続けると、正極活性物質である二酸化マンガンが分解して、電池の内部抵抗が上昇するという問題点があった。

【0004】 この問題点である二酸化マンガンの分解を防止するために、正極活性物質にホウ素(B)を添加することが提案されている。(特願平6-37020号公報)

しかしながら、正極活性物質にホウ素を添加すると正極活性物質の分解を防止することに関しては有効であるが、放電電圧が低下するという新たな問題が生じ、特に高率放電、低温放電での放電電圧低下が顕著に現れる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のように二酸化マンガンを主とする正極活性物質にホウ素を添加した場合の高率及び低温放電特性の低下を防止し、優れた電池特性を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムを活性物質とする負極と、リチウム及びホウ素を含有するマンガン酸化物を活性物質とする正極と、溶質と溶媒とからなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記マンガン酸化物の空孔体積が0.040cc/g以上であることを特徴とする。

【0007】 又、前記正極におけるマンガンとホウ素の原子比B/Mnが0.01以上0.20以下であることが好ましい。

【0008】

【作用】 従来、正極活性物質にホウ素(B)を添加するこ

とにより、連続充電時の正極活性物質の分解を防止(ホウ素添加による連続充電特性の向上の原因は明らかではないが)することができるが、ホウ素添加により、放電電圧が低下し、特に高率及び低温での放電電圧低下が問題となっていた。

【0009】 この理由としては後述するが、ホウ素添加によりマンガン酸化物表面の空孔体積が減少し、反応面積が低下することによるものと考えられる。

【0010】 本発明では、マンガン酸化物の粒子表面における空孔(反応に関与するような)体積を0.04cc/g以上にすることにより、ホウ素添加による熱処理後の空孔体積の減少を抑え、放電電圧の低下を抑制することができる。

【0011】

## 【実施例】

## 【実施例1】

【正極の作製】 水酸化リチウム(LiOH)、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及び電解二酸化マンガンを原子比Li:B:Mn=0.505:0.01:1.00となるように混合した後、空気中で、375℃、20時間で熱処理を行い、リチウム及びホウ素を含有したマンガン酸化物粉末を得た。この粉末を正極活性物質粉末とする。

【0012】 尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活性物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、マイクロメリティクス社製ASAP2000を使用して、N<sub>2</sub>吸着時の空孔体積を測定した。それぞれの空孔体積は、0.075(cc/g)、0.071(cc/g)であった。

【0013】 この正極活性物質粉末と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂をそれぞれ重量比率で85:10:5で十分混合して、正極合剤とする。

【0014】 この正極合剤を円盤状にプレス成形し、真空中で250℃で2時間乾燥させて正極とした。これを正極aとする。

【0015】 尚、水酸化リチウム(LiOH)の代わりに、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)を使用しても良い。

【0016】 さらに、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の代わりに、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)、メタホウ酸(HBO<sub>2</sub>)を使用しても良い。

【0017】 【負極の作製】 負極として、電気化学的に作製したリチウム-アルミニウム合金を円盤状に打ち抜き負極とした。

【0018】 【電解液の調整】 1mol/dm<sup>3</sup>の濃度になるようにLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を溶質として、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタンの体積比25:25:50である混合溶媒に溶解して非水電解液を調整した。

【0019】尚、溶質として、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  を使用したが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  から選ばれた少なくとも1種を使用しても良い。

【0020】さらに、溶媒として、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソランから選ばれた少なくとも1種を使用しても良い。

【0021】〔電池の作製〕図1に本発明の非水電解液二次電池の断面図を示す。図中1はリチウム-アルミニウム合金からなる負極であり、負極集電体3に負極1が圧着され、負極缶2の内底面に固着されている。

【0022】4は正極a1であり、正極缶5の内底面に圧接された状態にある。6はポリプロピレン製セパレータであり、負極1と正極4との間に介挿されている。正極缶5の周縁端部は、絶縁ガスケット7を介して、内側にかしめ固定されている。

【0023】上記のようにして作製した電池を本発明電池A1とする。本発明電池A1の寸法は、直径24mm、高さ3mmである。

【0024】〔実施例2〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.515:0.03:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極a2を作製した。

【0025】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、それぞれ、0.075(cc/g)、0.070(cc/g)であった。

【0026】この正極a2を使用する以外は、実施例1と同様にして、本発明電池A2を作製した。

【0027】〔実施例3〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.525:0.05:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極a3を作製した。

【0028】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、それぞれ、0.075(cc/g)、0.070(cc/g)であった。

【0029】この正極a3を使用する以外は、実施例1と同様にして、本発明電池A3を作製した。

【0030】〔実施例4〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.550:0.10:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極a4を作製し

た。

【0031】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、それぞれ、0.075(cc/g)、0.069(cc/g)であった。

【0032】この正極a4を使用する以外は、実施例1と同様にして、本発明電池A4を作製した。

【0033】〔実施例5〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.600:0.20:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極a5を作製した。

【0034】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、それぞれ、0.075(cc/g)、0.068(cc/g)であった。

【0035】この正極a5を使用する以外は、実施例1と同様にして、本発明電池A5を作製した。

【0036】〔実施例6〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.515:0.03:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極a6を作製した。

【0037】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、それぞれ、0.061(cc/g)、0.055(cc/g)であった。

【0038】この正極a6を使用する以外は、実施例1と同様にして、本発明電池A6を作製した。

【0039】〔実施例7〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.515:0.03:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極a7を作製した。

【0040】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末(マンガン酸化物)の空孔体積は、それぞれ、0.050(cc/g)、0.040(cc/g)であった。

【0041】この正極a7を使用する以外は、実施例1と同様にして、本発明電池A7を作製した。

【0042】〔比較例1〕正極活物質粉末として、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を原子比 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}=0.515:0.03:1.00$ となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極x1を作製した。

【0043】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔

5

体積と、熱処理後の正極活物質粉末（マンガン酸化物）の空孔体積は、それぞれ、0.042 (cc/g)、0.023 (cc/g) であった。

【0044】この正極x1を使用する以外は、実施例1と同様にして、比較電池X1を作製した。

【0045】【比較例2】正極活物質粉末として、水酸化リチウム (LiOH) 及び電解二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を原子比Li:Mn=0.50:1.00となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極y1を作製した。

【0046】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末（マンガン酸化物）の空孔体積は、それぞれ、0.075 (cc/g)、0.071 (cc/g) であった。

【0047】この正極y1を使用する以外は、実施例1と同様にして、比較電池Y1を作製した。

【0048】【比較例3】正極活物質粉末として、水酸化リチウム (LiOH) 及び電解二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を原子比Li:Mn=0.50:1.00となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極y2を作製した。

【0049】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末（マンガン酸化物）の空孔体積は、それぞれ、0.061 (cc/g)、0.056 (cc/g) であった。

【0050】この正極y2を使用する以外は、実施例1と同様にして、比較電池Y2を作製した。

\*

6

\*【0051】【比較例4】正極活物質粉末として、水酸化リチウム (LiOH) 及び電解二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を原子比Li:Mn=0.50:1.00となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極y3を作製した。

【0052】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末（マンガン酸化物）の空孔体積は、それぞれ、0.050 (cc/g)、0.042 (cc/g) であった。

10 【0053】この正極y3を使用する以外は、実施例1と同様にして、比較電池Y3を作製した。

【0054】【比較例5】正極活物質粉末として、水酸化リチウム (LiOH) 及び電解二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を原子比Li:Mn=0.50:1.00となるように混合する以外は、実施例1と同様にして、正極y4を作製した。

【0055】尚、熱処理前の電解二酸化マンガンの空孔体積と、熱処理後の正極活物質粉末（マンガン酸化物）の空孔体積は、それぞれ、0.042 (cc/g)、0.035 (cc/g) であった。

20 【0056】この正極y4を使用する以外は、実施例1と同様にして、比較電池Y4を作製した。

【0057】以上、本発明電池A1～A7、比較電池X1、Y1～Y4の正極一覧表を表1に示す。

【0058】

【表1】

	空孔体積 (cc/g)		ホウ素添加量 B/Mn (原子比)
	熱処理前 (二酸化マンガン)	熱処理後 (マンガン酸化物)	
本発明電池A1	0.075	0.071	0.01
本発明電池A2	0.075	0.070	0.03
本発明電池A3	0.075	0.070	0.05
本発明電池A4	0.075	0.069	0.10
本発明電池A5	0.075	0.068	0.20
本発明電池A6	0.061	0.055	0.03
本発明電池A7	0.050	0.040	0.03
比較電池X1	0.042	0.023	0.03
比較電池Y1	0.075	0.071	無添加
比較電池Y2	0.061	0.056	無添加
比較電池Y3	0.050	0.042	無添加
比較電池Y4	0.042	0.035	無添加

【0059】【実験1】本発明電池A1～A5（ホウ素 50 添加）、比較電池Y1（ホウ素無添加）について、各電

池に3.8Vの定電圧で連続充電を行い、20週間連続充電した後、それぞれの電池の内部抵抗を測定した。尚、各電池とも連続充電試験前の内部抵抗値は、いずれも10(Ω)であった。

【0060】さらに、上記電池の放電容量として、1kΩの負荷にて高率放電を行い、電池電圧が2.0Vに達するまでの容量を測定した。図2に上記実験の結果によるホウ素添加量と内部抵抗値及び放電容量との関係を示す。尚、放電容量は、ホウ素無添加の比較電池Y1の放電容量を100とした時の相対値(%)で示している。

【0061】図2より、ホウ素を添加していない比較電池Y1は、連続充電後、内部抵抗値が60(Ω)まで上昇しているのに対して、ホウ素添加をしている本発明電池A1～A5は連続充電後も内部抵抗値は、ほとんど上昇していない。

【0062】このように、正極活物質にホウ素を添加することによって、連続充電に対する内部抵抗の上昇を防止することができる。しかしながら、ホウ素添加量が多すぎると、正極におけるマンガンの相対比率が小さくなり電池容量が小さくなるので、ホウ素添加量はB/Mnの原子比で0.01～0.20の範囲が好ましい。

【0063】【実験2】次に、ホウ素添加量が同一で空孔体積が異なる本発明電池A2、A6及びA7、比較電池X1における熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積と電池放電容量の関係を図3に示す。尚、電池放電容量の測定条件は、各電池に30kΩ(低率)、1kΩ、500Ω(高率)の負荷をかけた場合、電池電圧が2.0Vに達するまでの放電容量を測定し、本発明電池A2に30kΩの負荷をかけて放電した場合の値を100とする相対値(%)で示している。

【0064】図3から熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積が減少すれば、放電容量が低下していることが判る。これは、空孔体積が減少すれば、電池としての反応面積が減少するので、放電電圧が低下してその結果、放電容量が低下するためと考えられる。

【0065】しかしながら、熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積が0.040cc/g以上の本発明電池A2、A6及びA7は、高率放電である500Ωの負荷における放電においてもそれぞれ90%以上の放電容量を有しており、高率における放電特性の優れた電池であることが判る。

【0066】これに対して、熱処理後の空孔体積が0.023cc/gである比較電池X1は、500Ω負荷における放電時の放電容量は、70%以下となり、高率放電特性が劣っていることが判る。

【0067】次に、熱処理前の二酸化マンガンの空孔体積が同じである本発明電池A2と比較電池Y1(空孔体積0.075cc/g)、本発明電池A6と比較電池Y2(0.061cc/g)、本発明電池A7と比較電池Y3(0.050cc/g)、比較電池X1と比較電池Y4

(0.042cc/g)の熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積の関係を図4に示す。尚、図4の○はホウ素添加の本発明電池A2、A6、A7及び比較電池X1、△はホウ素無添加の比較電池Y1、Y2、Y3、Y4を示す。

【0068】図4から、熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積は、ホウ素が正極に添加されているほうが、小さくなる傾向にある。しかし、熱処理前の二酸化マンガンの空孔体積が0.050cc/g以上であり、結果として、熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積が0.040cc/g以上となる場合では、その差はごくわずかである。

【0069】これに対して、熱処理前の二酸化マンガンの空孔体積が0.050cc/g以下であり、結果として、熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積が0.040cc/g以下となる場合では、その差が大きくなっている。これは、熱処理前の二酸化マンガンの空孔体積が小さいとホウ素を添加して熱処理する際にマンガン酸化物の空孔体積が大きく減少することを意味する。これが、従来、正極にホウ素を添加すると高率放電が悪くなる原因と考えられる。

【0070】この理由は定かではないが、熱処理前の二酸化マンガンの空孔体積が0.050cc/g以下の場合、二酸化マンガン表面の空孔が小さいので、熱処理時にマンガン酸化物の表面付近で小さな空孔をホウ素が完全に塞いでしまうために、マンガン酸化物の空孔体積が大きく減少すると考えられる。

【0071】これに対して、二酸化マンガンの空孔が十分に大きい場合、ホウ素はこの空孔の内部に進入して付着するので、熱処理後も空孔体積としてはわずかに減少するだけであると考えられる。

【0072】従って、高率放電特性を向上させるためには、ホウ素を添加した熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積が0.040cc/g以上を有することが必要である。尚、熱処理後の空孔体積が0.040cc/g以上を有するマンガン酸化物を得るためには、熱処理前の二酸化マンガンの空孔体積が0.050cc/g以上を有することが好ましい。

【0073】

【発明の効果】本発明は、リチウム及びホウ素を含有するマンガン酸化物を正極活物質とし、この正極活物質の空孔体積が0.040cc/g以上とすることにより、高率、低温放電における放電電圧降下による容量低下を抑制することができ、連続充電特性及び放電特性共に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の断面図である。

【図2】ホウ素添加量と連続充電後の内部抵抗値及び放電容量との関係を示す図である。

【図3】熱処理後のマンガン酸化物の空孔体積と放電容量の関係を示す図である。

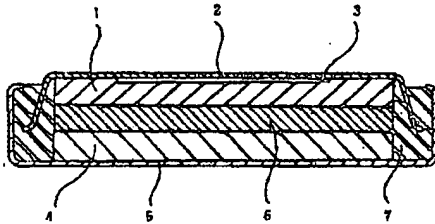
【図4】熱処理前と後の空孔体積との関係を示す図であ

る。

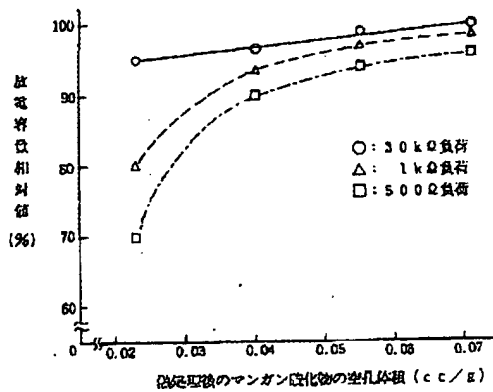
## 【符号の説明】

- 1 ..... 負極  
 4 ..... 正極  
 6 ..... セパレータ

【図1】



【図3】



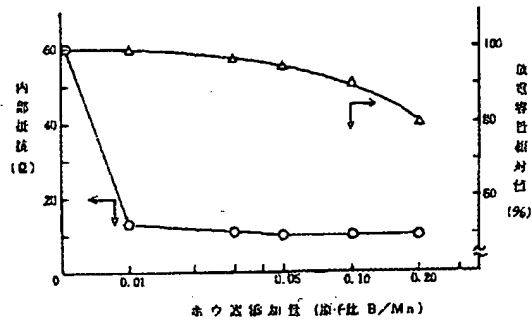
A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7.....

本発明電池

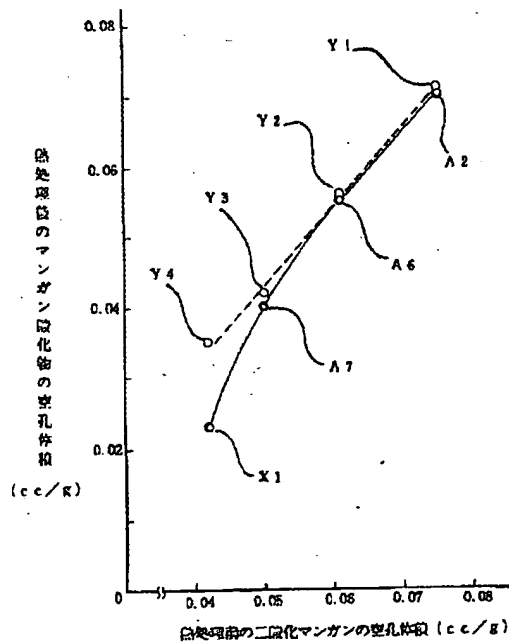
X1、Y1、Y2、Y3、Y4.....

比較電池

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 祐司  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

(72)発明者 西口 信博  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内